

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61171763 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 08 . 86**

(51) Int. Cl

C08L 97/02

B27N 3/18

// C08J 5/00

(21) Application number: **60011908**

(22) Date of filing: **24 . 01 . 85**

(71) Applicant: **DAIKEN TRADE & IND CO LTD**

(72) Inventor:
SHIRAISHI NOBUO
ONODERA SHO
OTANI KANAME
MASUMOTO KATSUNORI
TSUBOUCHI KATSUMI
MAYAHARA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF WOOD-BASED RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a variety of wood-based resins highly utilizing a woody material, by dissolving a chemically modified wood in a polyhydric alcohol, and resinifying the solution.

CONSTITUTION: A wood raw material (e.g. wood flour, wood fiber, etc.) is introduced with substituent groups

(e.g. acetyl group, propionyl group, nitro group, carbon, etc.) in an amount to achieve a weight increase of 5W50%, and the chemically modified wood is dissolved in a polyhydric alcohol (e.g. ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, etc.) in the presence or absence of a catalyst. The solution is resinified with a crosslinking agent or a hardener.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-171763

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)8月2日

C 08 L 97/02
B 27 N 3/18
// C 08 J 5/00

6847-4J
6754-2B
8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 木質系樹脂の製造方法

⑰ 特 願 昭60-11908

⑱ 出 願 昭60(1985)1月24日

⑲ 発 明 者 白 石 信 夫 京都市左京区下鴨狗子田町13-3
⑲ 発 明 者 小 野 寺 祥 京都市左京区田中高原町11 洛水コーポ110号
⑲ 発 明 者 大 谷 要 福知山市駅前町30番地
⑲ 発 明 者 増 本 雄 徳 大津市鶴の里18-3
⑲ 発 明 者 坪 内 克 己 富山県東礪波郡井波町井波宅番地ノ宅 大建工業株式会社
内
⑲ 発 明 者 馬 屋 原 隆 富山県東礪波郡井波町井波宅番地ノ宅 大建工業株式会社
内
⑳ 出 願 人 大建工業株式会社 富山県東礪波郡井波町井波宅番地ノ宅
㉑ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

木質系樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 化学的修飾木材を多価アルコールに溶解させた後、該溶液に架橋剤または硬化剤を加えて樹脂化することを特徴とする木質系樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は木質系樹脂の改良製造法に関する。

従来技術

木材を含む木質系原料の利用の一環として、水酸基の一部に少なくとも一種の有機置換基を導入することによって化学的修飾を施した木材(化学的修飾木材)を有機溶媒に溶解し、得られた木材溶液を樹脂化して木質系樹脂を製造することが提案されている(特開昭第57-2360号参照)。しかし樹脂化の具体例としては、スチレンオキシド溶液、エピクロルヒドリン溶液、ビニルモノマー溶液が示されているものの、多価アルコール

溶液については示されていない。その理由は、この従来例の方法では高濃度の木材の多価アルコール溶液の調製が不可能であり、僅か1(重量)%の木材溶液が得られるにすぎないからである。従って、この溶液を樹脂化しても、とうてい木材を高濃度に利用しているとはいえない。この様に、従来法においては多様な樹脂化を可能にする高濃度の木材溶液を得ることが困難なために、木質系樹脂を多方面で利用することはできなかった。

発明の目的

本発明者らは、上記の実情に鑑み、木質系材料を高度に利用した多様な木質系樹脂の製造方法を提供することを目的として研究を重ねた結果、化学的修飾木材を酸触媒の存在下または無触媒下で、多価アルコールで処理して該化学的修飾木材中の主としてリグニンを加溶媒分(ソルボリシス)せしめることにより、高濃度の木材の完溶もしくはドープ状の溶液が得られること、およびこの木材溶液を樹脂化することによって上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、適当な重量増加率の化学的修飾木材を酸触媒の存在下または無触媒下、多価アルコールと共に中温に加熱するかまたは無触媒下で高温に加熱することにより、主としてリグニンを加溶媒分解して溶液化し、この溶液に木材成分および多価アルコールの水酸基と反応する種々の架橋剤(多官能性化合物)または硬化剤を加えて樹脂化することにより、多様な木質系樹脂を製造する方法を提供するものであり、具体的には化学的修飾木材を主成分の一つとして含むウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、アミド樹脂系の化合物を提供するものである。

発明の構成

本発明方法に係る木材溶液の原料である化学的修飾木材は、木粉、木材繊維、木材チップ、単板くず等の木材を粉碎したもの、及びワラやモミガラ等の植物繊維素等を原料とし、周知の方法で調製することができる。

木材原料に置換基を導入して化学的修飾を施すための反応は、木材原料中に存在するセルロース、

導入される有機基の好適例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレロイル基などの脂肪酸アシル基；カルボキシプロペノイル基など二塩基酸モノエステル基；ベンゾイル基その他の芳香族アシル基；メチル基、エチル基などの低級アルキル基；アリル基；カルボキシメチル基；ヒドロキシエチル基などのヒドロキシアルキル基；ポリオキシメチレン基、ポリオキシエチレングリコール基などのポリオキシアルキレングリコール基；ベンジル基；ベンチル基、オクチル基などの長鎖アルキル基；シアノエチル基；メチレンエーテル基；および類縁基などを挙げることができる。さらにこれらの有機基の2種以上、例えば、アセチル基とブチリル基を導入することも可能である。

また、有機基のほかに、無機基、例えばニトロ基や、炭素、水素、酸素および窒素以外の原子を含む有機基、例えば有機金属基を導入してもよい。導入置換基は必ずしも一種類に限る必要はない。

この木材の化学的修飾処理は、通常、溶媒また

ヘミセルロース、あるいはリグニンの各々の水酸基の少なくとも一部に置換基を導入する反応であり、例えば水酸基のエステル化ないしエーテル化反応が含まれる。

エステル化には酸ハロゲン化物、酸無水物、二塩基酸無水物および脂肪酸などの各種酸が、また、エーテル化には、塩化メチル、塩化エチル、塩化アリル、塩化ベンジル、エチレングリコールヒドリンなどハロゲン化物；モノクロル酢酸ナトリウム、モノクロル酢酸などα-ハロゲン酸；硫酸ジメチル、硫酸ジエチルなどジアルキル硫酸；エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどエポキシ化合物；アクリロニトリルなど陰性基で活性化されたビニル化合物；ジアゾメタン；ホルムアルデヒドなどのアルデヒド類；チタニウムアルキレートなどの有機金属化合物などが使用される。またこれらの反応は無触媒下または触媒下で行なわれ、前者では硫酸、過塩素酸ピリジン、塩化亜鉛などの触媒を、後者では苛性ソーダなどのアルカリ触媒を用いることができる。

は膨潤剤の存在下、室温ないし加温条件のもとで、繊維状、粉体状の木材に対応する化合物で処理することにより行なわれる。

処理した木材は、例えば、水またはメタノールに投入し、滷染し、水またはメタノールで洗浄する等の方法で十分に洗浄した後、必要に応じ乾燥する。あるいは、メタノール洗浄後、液切りをして多価アルコールを加えたり、あるいはメタノール洗浄後、多価アルコールで洗浄し、再度その多価アルコールの必要量と混合して直接、溶液化することもできる。

本発明者らの研究によれば、このような反応により得られる化学的修飾木材は、導入される置換基の種類や置換度に応じ、多かれ少なかれ、水、各種水溶液、有機溶媒、あるいは、それらの混合溶媒に対する溶解性、親和性が改良されている。

上記の各種の処理方法のうち、本発明方法の溶液化に使用するのに適した木材の化学的修飾法は、アセチル化、マレイン酸あるいはフタル酸によるモノエステル化、エチル化、メチル化、カルボ

キシメチル化、ヒドロキシエチル化、アリル化などである。

本発明の溶液化は、該処理によって導入される置換基による重量増加率が5%以上であれば特に限定しないが、架橋を容易にして樹脂化を促進するためには、未反応の水酸基が多く残存すること、すなわち重量増加率を50%以下に止めるのが好ましい。また置換率が低ければ、より多量の木材を樹脂に含ませることができるので合理的といえる。さらに置換基が活性なOH基あるいはCOOH基を持つ化学的修飾木材、つまり、ヒドロキシエチル化、カルボキシメチル化およびマレイン酸エステル化等で処理された化学的修飾木材も好ましい。

本発明で用いる多価アルコール類には、二価アルコールとしてのエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール、2,4-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタ

で行なう。好ましくは約60~100℃、特に約80℃の中温付近が適当である。この条件下、溶解は15分~数時間で達成される。この様にして得られた溶液中の溶解木材濃度は、化学的修飾木材の使用量に応じて重量%比で数%~95%の範囲である。この方法は、多種類の化学的修飾木材に適用が可能であり、例えばメチル化木材、エチル化木材、アリル化木材、カルボキシメチル化木材、ヒドロキシエチル化木材、アセチル化木材、マレイン酸モノエステル化木材などを使用することができる。これらの木材を、上記濃度範囲となるよう、80℃前後で多価アルコールに溶解させるときは、多価アルコールに対し、0.5から20重量%(好ましくは3~20%)の塩酸を共存させる。この場合、数分から数時間でソルボリシスが完了し、完全な溶液が得られる。

一方、無触媒下でも、多価アルコールと共に250℃以上に加熱すると数%~90%の木材濃度の溶液が得られる。また、目的によっては部分的に溶解していないドープ状の溶液でもよい。

ンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ビナコール、シクロペンタン1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン1,4-ジオール、ビスフェノールA、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレングリコールなどが含まれる。また3価アルコールとしてのグリセリンなどが挙げられる。あるいは、これら多価アルコール類の混合物やメタノールなどの1価の低級アルコール類、あるいは、アセトンなどの主として低沸点をもつ適当な溶媒類と多価アルコールとの混合物であってもよい。これらの低沸点溶媒は、溶液化を行なった後、除去することができる。

ソルボリシスに用い得る触媒である酸としては、塩酸、硫酸、およびトリフルオロ酢酸の如き鉱酸、並びに塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三フッ化ボロン等のルイス酸を挙げることができる。

酸触媒下でソルボリシスを伴った溶解は、常圧下では室温から多価アルコールの沸点までの温度

溶解装置として、溶解時に十分な攪拌が可能であり、しかもその攪拌時にトルクをかけることができる反応器、例えばニーダーを用いると、溶解を助長し、ソルボリシス溶解条件を緩和することができる。また溶解時に最初から、あるいは、その途中で水やアセトンなどの有機溶媒を添加共存させ、より均一に混合し、溶解することも可能である。

ソルボリシスを伴う溶解法に於いて使用する化学的修飾木材と多価アルコールとの量的関係は、多価アルコール類100部に対し、化学的修飾木材10~1000部である。

得られた木材溶液が酸性溶液である場合、そのままでは不安定であり、場合によってはリグニン等が縮合して沈澱することがある。従って、場合によっては酸を中和したり、複塩として沈澱除去してもよい。中和剤としては、水酸化ナトリウム等の無機塩基およびトリエチルアミン等の有機塩基類を用いることができる。

次いで、この様にして得られた種々の木材成分

に含む多価アルコール溶液を樹脂化する。

樹脂化に用いる架橋剤は目的とする樹脂の種類に応じて、木材成分および多価アルコールの水酸基と反応し、重合し得る多官能性化合物の中から任意に選ぶことができる。その様な化合物には、例えば多価イソシアネート類(ウレタン樹脂)、多価グリシジル化合物(エポキシ樹脂)、多塩基酸またはその誘導体(アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂)並びにメラミンまたはその誘導体(アミノ樹脂)等が含まれる。

また、異なる官能性を有する多官能性化合物を用いての二段階反応により、まずプレポリマー化し、続いて樹脂化することもできる。具体的には、木材溶液を溶液全般に渡ってエピクロルヒドリンに反応させ、ポリグリシジルエーテル化した後、硬化剤としてアミン類、酸無水物、イソシアネートなどを添加して樹脂化(エポキシ系)するものがある。

本発明方法に用いることのできる多価イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネーシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

また、多塩基酸またはその誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの多塩基酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水フマル酸などの多塩基酸無水物、イソフタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライドなどの多塩基酸塩化物を挙げることができる。

更にメラミン誘導体としては、メチロール化メラミン、メチル化メラミン、ブチル化メラミンなどを挙げることができる。

上記多官能性化合物を反応させる際に必要に応じて触媒を加えることもある。さらに樹脂化に際して、多種の安定剤、着色剤、難燃化剤、充填物等の添加を任意に行なうことができる。

なお、アルキド樹脂化に際して、不飽和酸またはその誘導体(無水物、塩化物等)を用い、これに少量のビニルモノマーを添加すれば、いわゆる不飽和ポリエステル樹脂も製造でき、これも異なる官能性を有する多官能性化合物による樹脂化とい

ト、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそのポリマータイプ(通称ポリメリックMDI)、トリメチレンジイソシアネート、テトラメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリメチレンジイソシアネート、また、多価グリシジル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチルグリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、その他のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールグリシジルエーテル、その他のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチレンプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸グリシジルエーテル、ジグリシジルジメチルヒダントイン、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、フルフリルグリ

える。

本発明方法における樹脂化は前述の木材の多価アルコール溶液と、目的に応じて選択された多官能性化合物とを必要に応じて種々の添加物の存在下、当業者周知の方法で反応させることにより、容易に行なうことができる。この様にして得られる樹脂は、塗料フィルム、成形品および発泡体等に成形・加工することができる。

また、用途に応じて樹脂の物性を様々に変化させることができる。即ち、木材溶液中には、木材成分が高分子のまま含有されているので、(1)木材の線状二価アルコール溶液と線状多官能性化合物とを用いた場合、樹脂は、剛性の高いリグニン誘導体、じん性の高い多糖誘導体、および柔軟な直鎖部分の複合的な結合体となるため強度的および形態保持性に優れたものを得ることができる。

(2)木材の環状アルコール溶液とメラミン誘導体など環状多官能性化合物とを用いた場合、環状構造体と多糖の繊維構造の結合した剛性とじん性を兼ね備えた樹脂を得ることができる。

作用効果

本発明方法によれば、炭素数の低い置換基や重量増加率の低い化学的修飾木材を用いて高濃度の木材の多価アルコール溶液を得、この溶液から新規な木質系の様々な樹脂を得ることができるので、木質系原料を極めて高度に有効利用することになる。従って、本発明方法は木質系原料の新たな用途を提供するものとして、産業上極めて有用である。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1(1)メチル化木粉の調製

乾燥マカンバ木粉(20-60メッシュ)50gを、容量1ℓの簡易反応装置の反応フラスコ中に秤取り、トルエン500mlを加える。次いで、苛性ソーダ40gを40%水溶液として加え、1時間室温で攪拌し、マーセル化(アルカリセルロース化)を行なう。その後、50mlのヨウ化メチルを加えて、容器を密閉し、80℃に昇温して、

間放置した後、その状態で2.5時間攪拌する。その終了時にはメチル化木粉は溶液化され、褐色の、粘性のある溶液となる。次いで、この溶液を直ちにトリエチルアミンで中和し、さらに溶液中の水を減圧留去して得られた溶液に75%ポリメリックMDIトルエン溶液を同体積比で加え、よく混合し板ガラス上に塗布し、120℃に加熱すると数分でウレタン樹脂化し、淡黄色の塗膜が形成された。

実施例 2(1)メチル化木粉の調製

メチル化木粉は実施例1の(1)と同様に調製した。

(2)メチル化木粉のビスフェノールAによるソルポリシスおよび樹脂化

ビスフェノールA[2,2-ビス(4'-オキシフェニル)プロパン; a.p. 155~156℃]5gを、30mlの丸底フラスコに秤取り、80℃に加熱して、ビスフェノールに対して5重量%の塩酸(35%)水溶液を加えて溶解させる。よく混合し

2~6時間反応させる。反応終了時に攪拌を止めると反応系は二層に分離するので、上澄のトルエンを傾斜して除去し、酢酸酸性アセトン・メタノール(3:7vol)混液を注加して攪拌し、中和洗浄し、上澄除去後、引き続いて過剰のアセトンを同様に注加し、攪拌して2回洗浄し、滲漳して、風乾し、さらに60℃の送風乾燥器で1日乾燥し、最終的に50℃で真空乾燥を行ない、試料を得る。得られたメチル化木粉は、オレンジ色を帯びた黄色の、外観のあまり変化していない粉体状である。みかけの重量増加率は8%である。

(2)メチル化木粉のヘキサメチレングリコールによるソルポリシスおよびウレタン樹脂化

ヘキサメチレングリコール(1,6-ヘキサジオール; m.p. 42.8℃, b.p. 132.5℃)5gを30mlの丸底フラスコに秤取り、50℃に加熱して溶解させ、このジオールに対し、5%(重量)量の塩酸(純塩酸35%の水溶液)を加える。よく混合した後、(1)で得たメチル化木粉(6時間メチル化物)2.5gを加え、80℃で約30分

た後、メチル化木粉(2時間メチル化物)5gを加え、80℃に約30分放置したのち、その状態で1.5時間攪拌する。その終了時には、メチル化木粉は溶液化され、黒褐色の粘性のある溶液となる。この溶液を室温まで冷却すると固化するので、この溶解状態でトリエチルアミンを加え中和し、さらに溶液中の水を減圧留去する。この溶液に体積比で1/2量のエタノールを加え、室温で溶液状を保つよう調製する。この溶液に、加えたビスフェノールAのモル量の1.4倍モルの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を含む75%トルエン溶液を加え、よく混合し板ガラス上に塗布し、120℃に加熱するとウレタン樹脂化し、淡褐色の塗膜が形成された。

実施例 3(1)エチル化木粉の調製

乾燥マカンバ木粉(20-60メッシュ)50gを1ℓ容の簡易反応装置の反応フラスコ中に秤取り、トルエン500mlを加える。次いで、苛性ソーダ40gを40%水溶液として加え、1時

間室温で攪拌し、マーセル化を行なう。その後、100mlのジエチル硫酸を加え、容器を密閉し、80℃に昇温し、3～6時間反応する。反応終了後、生成物を濾集(ガラスフィルター)し、酢酸酸性アセトン・メタノール(3:7 vol)混液で中和洗浄し、次いで、アセトン・メタノール混液で十分洗浄して、水きり、風乾する。次いで60℃での送風乾燥、さらに50℃での真空乾燥を行ない、試料を得る。得られたエチル化木粉は黄味を帯びた、外観のあまり変化していない木粉状である。

(2)エチル化木粉のエチレングリコールによるソルボリシス

エチレングリコール(1,2-エタングリコール; a.p. -115℃, b.p. 197℃)5gを30ml容の丸底フラスコに秤り取り、このジオールに対し、5%(重量)量の塩酸(35%)水溶液を加える。よく混合したのち、エチル化木粉(4時間エチル化物)5gを加え、80℃で約30分間放置したのち、その状態で2.5時間攪拌する。その終了時にはエチル化木粉は溶液化され、茶色の粘性のある溶

液を加え中和後、水を減圧留去し、更にジオールのモル数に対し、1.4倍モルのMDIを加え、アルミ容器に入れ、80℃のオーブン中で3時間処理するとウレタン樹脂化し、褐色の硬質な樹脂様物を得た。

実施例 5

(1)アリル化木粉の調製

乾燥マカンバ木粉(20-60メッシュ)約30gをシリンジ内に入れ、あらかじめ調製した40%の苛性ソーダ水溶液50gを加えた。よくかきまぜてから圧力をかけて余分な苛性ソーダ水溶液を絞り出した。尚、苛性ソーダ水溶液を含浸したアルカリ処理木粉は、処理前の木粉の約2～3倍の重量となるようにした。

次に、得られたアルカリ処理木粉を、ステンレス製耐圧反応管に移し、臭化アリル109mlを加え、80℃で3時間反応させた。反応終了後、反応生成物を過剰のメタノール・水(1:4)混合液中に投入し、同液で数回十分洗浄を行なった。最後にガラスフィルター(G-2)で濾集したのち、

液となる。この溶液に直ちにトリエチルアミンを加えて中和し、さらに溶液中の水を減圧留去した後、ポリメリックMDIを同体積比で加え、よく混合しアルミ容器に入れ、80℃のオーブン中で3時間処理するとウレタン樹脂化し、褐色の硬質な樹脂様物を得た。

実施例 4

(1)エチル化木粉の調製

エチル化木粉は、実施例3の(1)と同様に調製した。

(2)エチル化木粉のビスフェノールA・ブタンジオール等量混合液によるソルボリシス

ビスフェノールAとブタンジオール(等重量づつ合計5g)を30mlの丸底フラスコに秤り取り、80℃に加温し、ジオール量に対し5%の塩酸(35%)水溶液を加え、溶解させて、よく混合する。その後、エチル化木粉2.5gを加え、80℃で約30分放置した後、その状態で1.5時間攪拌する。その終了時には、エチル化木粉は溶液化され、褐色の粘性のある溶液となる。この溶液に炭酸ソ

ー一晩送風乾燥後、さらに一昼夜70℃で真空乾燥してアリル化木粉試料を得た。生成物は黄色を呈し、みかけの重量増加率は28%であった。

(2)アリル化木粉のヘキサメチレングリコールによるソルボリシスおよび樹脂化

ヘキサメチレングリコール(1,6-ヘキサングリコール)10gを、50ml容の丸底フラスコに秤り取り、50℃に加温して溶解させ、次いで、35%塩酸水溶液1.2mlを加えてよく混合する。その後、アリル化木粉7gを加えて、100℃で30分静置したのち、その状態で1.5時間攪拌する。その終了時には、アリル化木粉は溶液化され、褐色の粘性のある溶液となる。この溶液をトリエチルアミンで中和し、更に溶液中の水を減圧留去した後、75%ポリメリックMDIトルエン溶液を同体積比で加え、よく混合し、板ガラス上に塗布し120℃で数分間加熱するとウレタン樹脂化し、淡褐色の塗膜となった。

実施例 6

(1)アセチル化木粉の調製

乾燥木粉(マカンバ20-60メッシュ)10g
 に対し、無水酢酸2.8mlおよび酢酸17.5ml
 を加え、一夜室温で放置した。次いで、無水酢酸
 59.4ml、酢酸32.0ml、過塩素酸0.12
 8mlを混合したアシル化剤を、-10℃前後に
 冷却し、前処理の終わった木粉に加える。反応は
 300ml三口丸底セパラブルフラスコで行な
 う。混液注入後、1時間室温で放置し、その後恒
 温槽の昇温を開始し、30~45℃の所定の温度
 にする。反応中は攪拌機で攪拌する。反応時間は、
 合計6時間とした。反応終了後よく水洗し、G-
 2ガラスフィルターで濾集し、60℃での送風乾
 燥(一夜)と50℃での真空乾燥(一昼夜)により乾
 燥し、アセチル化木粉を得た。生成物は出発木粉
 と外観の変わらないもので、みかけの重量増加率
 は25%であった。

(2)アセチル化木粉のエチレングリコールによ
 るソルボリシスおよび樹脂化

エチレングリコール10gを、30ml容の丸底
 フラスコに秤り取り、50℃に加温して溶解させ、

水溶液1.2ml(アルコール類重量に対し5%)を
 加えて、よく混合する。その際、80℃の油浴中
 で少し攪拌し、ビスフェノールAを完溶させてお
 く。次いで、アリル化木粉5gを加え、80℃で
 20分間放置したのち、70分間その状態で攪拌
 した。その終了時には、アリル化木粉は溶液化さ
 れ、赤褐色の粘性のある溶液となる。この溶液を
 トリエチルアミンで中和し、更に溶液中の水・エ
 タノールを減圧留去した後、無水マレイン酸2g
 を加え、窒素気流中で攪拌しながら1時間かけて
 100~150℃に昇温し、更に150℃で1時
 間反応させる。これを冷却しながら5gのステレ
 ンを加え樹脂液とする。さらに、1重量部の過酸
 化ベンゾイルと0.3重量部のナフテン酸コバル
 トを加え、室温で放置すると、10分程度で硬化
 し、褐色の不飽和ポリエステル樹脂化合物が得ら
 れた。

実施例 8

メチル化木粉のビスフェノールA溶液の樹脂化
 実施例2で得られた木材溶液に40%苛性ソー

次いで、35%塩酸水溶液を1.23ml加えてよ
 く混合する。そののち、アセチル化木粉5gを加
 え、100℃で30分静置したのち、その状態で
 1.5時間攪拌する。その終了時には、アセチル
 化木粉は溶液化され、青味があった黒色の粘性の
 ある溶液となる。この溶液をトリエチルアミンで
 中和し、更に溶液中の水を減圧留去し、ポリメリ
 クMDIトルエン溶液を同体積比で加え、アルミ
 容器に入れ、80℃のオープン中で3時間処理す
 るとウレタン樹脂化し、褐色の硬質な樹脂様物を
 得た。

実施例 7

(1)アリル化木粉の調製

アリル化木粉は、実施例5の(1)と同様に調製
 した。ただし、アリル化時間を2時間として調製
 した。

(2)アリル化木粉のビスフェノールA・エタノ
 ール混合液によるソルボリシス

ビスフェノールA5gとエタノール5mlを、3
 0ml容の丸底フラスコに秤り取り、35%塩酸

水溶液を加え、中和し、更に溶液中の水を減圧
 留去する。これに、エピクロルヒドリン5gとエ
 ピクロルヒドリンと等モルのトリエチルアミンを
 加え、加温して反応させ、溶液全体に渡ってポリ
 グリシジル化した後、1.6gのトリエチレンテ
 ラミンを加え、攪拌した後、アルミ容器に入れ、
 110℃のオープン内で3時間反応すると、エポ
 キシ樹脂化し、黄褐色の樹脂様物が得られた。

実施例 9

エチル化木粉のエチレングリコール溶液の樹脂
 化

実施例3で得られた木材溶液に40%苛性ソー
 ダを加え、中和し、更に溶液中の水を減圧留去す
 る。これに、ジエチレングリコールジグリシジル
 エーテルを10g加え、120℃で3時間加熱す
 ると硬化に富んだ樹脂様物を得る。更にエチレ
 ンジアミン1gを加え、よく混合し、80℃のオー
 プン中で3時間加熱すると黄褐色を呈した硬質の
 エポキシ樹脂硬化物を得た。

実施例 10

メチル化木粉のヘキサメチレングリコール溶液
の樹脂化

実施例1で得られた木材溶液に40%苛性ソーダを加え、中和し、更に溶液中の水を減圧留去する。これに、ブチル化メラミンの50%セロソルブ溶液を10g加え、よく混合した後、板ガラス上に塗布し、135℃に加熱すると、数分でアミノ樹脂化し、淡黄色の塗膜を得た。

特許出願人 大建工業株式会社

代理人 弁理士 青山 稔 外1名